



III-400 - ESTUDO DA REAÇÃO DE FENTON COMO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Mestre em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química (EQ/UFRJ). Doutorado em tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos na EQ/UFRJ.

Layla Fernanda Alves Freire⁽²⁾

Graduanda de Química com Atribuição Tecnologia pelo Instituto de Química (IQ/UFRJ).

Lídia Yokoyama⁽³⁾

Engenheira Química. Doutora em Química (Química Analítica e Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Juacyara Carbonelli Campos⁽⁴⁾

Engenheira Química. Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Luiz Alberto César Teixeira⁽⁵⁾

Engenheiro Metalúrgico. Doutor em Extractive Metallurgy pela University of London. Professor associado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Consultor da Peróxidos do Brasil LTDA.

Endereço⁽¹⁾: Av. Horácio Macedo, 2030, Centro de Tecnologia, Escola de Química, Bloco I, sala 124 – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - País - Tel: +55 (21) 2562-7346 - e-mail: fvfonseca@eq.ufrj.br.

RESUMO

Os lixiviados de aterros sanitários apresentam elevada concentração de matéria orgânica e altos teores de nitrogênio amoniacal em sua composição, dificultando o processo de tratamento. Este trabalho propõe uma combinação de processos que visam reduzir as concentrações de substâncias tóxicas, e enquadrar o lixiviado tratado às concentrações de lançamento ambientais legalmente permitidas. O lixiviado utilizado no presente estudo é proveniente do Aterro Municipal de Gericinó, localizado em Bangu, na região metropolitana do Rio de Janeiro. Na etapa prévia para remoção de amônia foi utilizada a técnica de precipitação como estruvita ($Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$) e posterior a esta etapa foi avaliado a degradação da matéria orgânica por oxidação pela Reação de Fenton. Os ensaios foram conduzidos em batelada e seguindo planejamento fatorial estatístico. Foi alcançado uma remoção de amônia equivalente à 91,8%, entretanto esta etapa não promoveu degradação significativa na DQO do lixiviado. Com o processo Fenton conduzido pós remoção de amônia, foi possível alcançar uma máxima remoção de DQO de 53%. Devido aos baixos índices de DQO removida pelo processo combinado, foi testada a oxidação de Fenton no lixiviado bruto, ou seja, sem a remoção prévia de amônia. Essa nova rota favoreceu a remoção da DQO do lixiviado chegando a atingir valores de 86,5%.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, Reagente de Fenton, degradação.

INTRODUÇÃO

A grande quantidade de resíduos sólidos urbanos produzido diariamente tem sido motivo de grande preocupação por parte da comunidade atenta às questões ambientais. Apesar de novas técnicas e métodos, oferecerem atualmente maior número de opções para tratamento e destino finais de muitos tipos de resíduos, os rejeitos sólidos, principalmente de origem doméstica são, em todo o mundo, dispostos em aterros sanitários.

Os lixiviados de aterros sanitários, em geral, apresentam elevada concentração de matéria orgânica e grande variabilidade na sua composição, dificultando o processo de tratamento, uma vez que este depende diretamente do tipo de resíduo que o origina. Deste modo, várias tecnologias de tratamento do lixiviado têm sido propostas e utilizadas, visando reduzir as concentrações de substâncias tóxicas, e enquadrar o efluente tratado às concentrações de lançamento ambiental legalmente permitidas.

Na última década, o Processo Oxidativos Avançado (POA) tem sido utilizado, com sucesso, na pesquisa científica devido a sua eficiência na oxidação de compostos orgânicos complexos a moléculas simples, mais



facilmente biodegradáveis, ou até mesmo resultando na total mineralização da matéria orgânica, formando dióxido de carbono e água. Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) e não haver transferência de fase do poluente (como adsorção em carvão). Por esse motivo, estes processos têm sido cada vez mais estudados para um sistema combinado no tratamento de efluentes recalcitrantes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias, que têm alcançado eficiente resultado na degradação de compostos recalcitrantes. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$), altamente reativos, capazes de oxidarem as mais complexas estruturas orgânicas (ALATON et al, 2002).

Dentre os POA mais conhecidos, a Reação de Fenton se destaca por ser uma poderosa fonte e radicais $\text{HO}\bullet$, gerados a partir da mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio. No processo reativo de Fenton, o íon ferroso (Fe^{2+}) inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais hidroxila (reação 1), que agem oxidando a matéria orgânica (reação 2) (ANDREOZZI et al, 1999).



O reativo de Fenton é uma das tecnologias mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, pois oxida facilmente uma variedade de compostos orgânicos. Entretanto, sua capacidade em mineralizar completamente esses poluentes depende especificamente das condições operacionais utilizadas (pH, dosagens de ferro e peróxido).

Sabe-se ainda que o lixiviado de aterros sanitários contém elevada concentração de nitrogênio amoniacal, e que quando lançado sem tratamento prévio pode estimular o crescimento de algas, o consumo do oxigênio dissolvido e a contaminação do ecossistema aquático. Desta forma, as características do lixiviado exigem que o mesmo seja tratado antes de ser lançado no meio ambiente.

Neste trabalho, avaliou-se como etapa de pré-tratamento, a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado através da técnica de precipitação como estruvita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A grande vantagem dessa rota em recuperar a amônia é poder usar os produtos obtidos (sulfato de amônio e estruvita) como fertilizantes nas culturas vegetais. E, posteriormente a esta etapa, foi avaliado o uso da tecnologia de oxidação usando Reagente de Fenton.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados neste trabalho com amostras de lixiviado proveniente do Aterro Municipal de Gericinó, localizado em Bangu, na região metropolitana do Rio de Janeiro, com as seguintes características: pH igual a 8,4; DQO igual a 1730mg/L; DBO₅ igual a 70mg/L; amônia igual a 981mg/L; sólidos totais iguais a 5865mg/L e cloreto igual a 2579mg/L. Esta composição é característica de lixiviado que se encontra em decomposição metanogênica, ou seja, superior a cinco anos, o que pode ser confirmado pela elevada DQO, reduzida DBO e elevado pH.

Para a caracterização da amostra e análise dos resultados foram executados os seguintes ensaios: pH, Cloreto, DQO, DBO, Sólidos Totais e Nitrogênio Amoniacal segundo os métodos de análise previstos na 21ª edição de Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, publicado por AWWA, WPCF e APHA (2005).

Tratamento do Lixiviado com Pré-remoção de Amônia

A remoção de amônia foi realizada através da precipitação de estruvita. Removeu-se primeiramente a alcalinidade carbonácea com borbulhamento de ar em pH igual a 4,0, durante 1 hora. Após removeu-se a amônia utilizando hidróxido de magnésio em excesso sob agitação em pH 9,0.

Para a Reação de Fenton os ensaios foram realizados em batelada, no equipamento Jarrest, em escala de laboratório, utilizando um béquer de 1 litro contendo o lixiviado juntamente com a solução de sulfato ferroso



($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) como fonte de Fe^{2+} . A reação se iniciou após o ajuste do pH com H_2SO_4 e adição de volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio (50% p/p).

Visando otimizar as condições desse processo realizou-se um planejamento experimental, um fatorial 2^3 , com os níveis de +1 e -1 e três pontos centrais (nível zero), resultando em 11 experimentos. Foram avaliados os seguintes parâmetros: concentrações iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} e pH da reação. A Tabela 1 mostra as variáveis e os níveis utilizados no planejamento utilizando o lixiviado após remoção de amônia.

Os experimentos foram divididos em duas etapas: oxidação e precipitação/neutralização. As reações foram realizadas a temperatura ambiente, em meio ácido, ao final do tempo estabelecido de reação, 60 minutos, ajustou-se o pH para $8,0 \pm 0,3$, filtrou-se a mostra e procedeu-se análise de peróxido residual e demanda química de oxigênio (DQO).

Tabela 1: Nível do Planejamento Fatorial 2^3 .

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
pH	3,0	3,5	4,0
H_2O_2 (mgL^{-1})	3000	6000	9000
Fe^{2+} (mgL^{-1})	600	1200	1800

Tratamento do Lixiviado Bruto

Nesta etapa optou-se por utilizar o efluente bruto para estudar a Reação de Fenton. Os ensaios foram realizados em batelada, no equipamento Jarrest, em escala de laboratório, utilizando um béquer de 1 litro contendo o lixiviado juntamente com a solução de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) como fonte de Fe^{2+} . A reação se iniciou após o ajuste do pH com H_2SO_4 e adição de volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio (50% p/p).

As reações foram realizadas a temperatura ambiente, em meio ácido, ao final do tempo estabelecido de reação, 60 minutos, ajustou-se o pH para $8,0 \pm 0,3$, filtrou-se a mostra e procedeu-se análise de peróxido residual e demanda química de oxigênio (DQO).

Ensaio preliminares permitiram verificar a melhor razão mássica $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a ser utilizada na degradação do lixiviado bruto por processo Fenton. A tabela 2 mostra as três razões que foram testadas, em pH 3,0 e concentração de H_2O_2 inicial igual a 3600 mg/L.

Tabela 2: Ensaio preliminares para determinar a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de trabalho.

Razão	[H_2O_2] (mg/L)	[Fe^{2+}] (mg/L)
1: 2	3600	1800
1: 5	3600	720
1: 10	3600	360

Após os ensaios preliminares variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio e de ferro mantendo a razão de maior eficiência, neste caso a melhor razão foi de 1: 2, na remoção de DQO, como mostra a tabela 3, o pH de ensaio foi 3,0.

Tabela 3: Condições experimentais estudada no efluente bruto.

[H_2O_2] (mg/L)	[Fe^{2+}] (mg/L)
1458	643
2907	1292
4365	1938



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tratamento do Lixiviado com Pré-remoção de Amônia Remoção de Amônia

O objetivo principal para a etapa de remoção de amônia foi a diminuição da toxicidade do efluente devido as altas concentrações de amônia. Esta metodologia proporciona uma remoção de amônia entre 70-90%.

O lixiviado utilizado neste estudo possui uma concentração de amônia inicial de 981mg/L e após o tratamento a concentração final foi de 80mg/L, o que significa uma remoção de amônia de 91,8%. Após a etapa de remoção da amônia, foram realizados os ensaios de caracterização da amostra e de oxidação. A tabela 4 compara análises de caracterização do lixiviado bruto e após a remoção de amônia.

Tabela 4: Resultados da etapa de remoção de amônia.

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Lixiviado pós-remoção de amônia
PH	8,4	9,0
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	981	80,0
DQO (mg.L ⁻¹)	1730	1538
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	165	110
Turbidez (NTU)	27,7	7,27
DBO ₅ / DQO	0,09	0,07

Além disso, verificou-se que este processo reduziu a DQO do lixiviado bruto de 1730mg/L para 1538mg/L, o que equivale uma remoção de 11,1%. Foi possível verificar também uma efetiva remoção na turbidez do lixiviado de 73,8%. Entretanto, vale ressaltar que a etapa de remoção de amônia não favoreceu um aumento na biodegradabilidade do lixiviado, uma vez que a relação DBO/DQO permaneceu praticamente inalterada.

Reação de Fenton

O uso da ferramenta estatística permite o estudo de uma forma sistemática das variáveis que contribuem significativamente no processo de oxidação. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nas diversas condições experimentais definidas segundo o planejamento fatorial estatístico para o tratamento do lixiviado pós-remoção de amônia.

Tabela 5: Resultados experimentais em diferentes condições de reação do processo Fenton.

Ensaio	pH	H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	Fe ²⁺ (mgL ⁻¹)	Remoção DQO %
01	3,0	3000	600	36
02	4,0	3000	600	33
03	3,0	9000	600	55
04	4,0	9000	600	53
05	3,0	3000	1800	41
06	4,0	3000	1800	45
07	3,0	9000	1800	52
08	4,0	9000	1800	53
09 (PC)	3,5	6000	1200	43
09 (PC)	3,5	6000	1200	43
09 (PC)	3,5	6000	1200	40



De acordo com os resultados obtidos, maiores eficiências de remoção foram obtidas nas condições de maior concentração de peróxido de hidrogênio (ensaios 3, 4, 7 e 8). Nesses experimentos foi possível remover, aproximadamente, 53 ± 2 % de DQO do lixiviado. O aumento na dosagem de oxidante (H_2O_2) favorece a reação de Fenton (reação 1).

Variações na concentração de ferro pouco afetaram a remoção da DQO, significando dizer que o efeito desta variável foi pouco significativo, nas condições estudadas. Além disso, que o pH da reação também pouco influenciou a degradação do lixiviado. Porém, vale ressaltar que a faixa de pH estudada (3,0-4,0), é considerada ideal para a reação de Fenton. (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Os resultados do planejamento podem ser observados na Figura 1 (a e b), que apresentam gráficos tridimensionais da eficiência de remoção de DQO para as variáveis estudadas. O resultado apresentado na Figura 1 (a) mostra que a remoção de DQO aumenta quando o limite da concentração de Fe^{2+} é o superior (1800 mg/L). A remoção da DQO é maximizada quando se utiliza as maiores concentrações de ferro neste caso, pois o aumento da concentração de ferro II tende a deslocar o equilíbrio da reação (1) para formar ferro III e radicais hidroxilas. A formação de ferro III em excesso, em pH igual e superior a 4,0, pode estar favorecendo a um processo físico-químico convencional, a coagulação/floculação, ao invés de favorecer a reação de Fenton, o ferro II oxidado a ferro III, no início da reação, promove uma reação mais lenta com o peróxido de hidrogênio (reação *Fenton-like*) para produção de radicais livres (HO^\bullet) e conseqüentemente a degradação de matéria orgânica não é muito eficiente, obtendo remoção de DQO de até 46,5%.

Na figura 1 (b), verificou-se que o pH do meio reacional influencia na remoção de DQO, quando a concentração de peróxido de hidrogênio é elevada de 3000 mg/L para 9000 mg/L. A remoção de DQO foi favorecida quando a concentração de Fe^{2+} se deslocou da esquerda para a direita (de 1800 mg/L para 600 mg/L), ou seja, para valores menores da concentração de Fe^{2+} . O aumento da dosagem de oxidante (H_2O_2) em pH ácido favorece o processo de formação de radicais hidroxilas, degradando assim com maior eficiência a matéria orgânica presente no efluente estudado, chegando a valores de até 55,6% de DQO removida, quando a concentração de Fe^{2+} é a do limite inferior (de 600 mg/L).

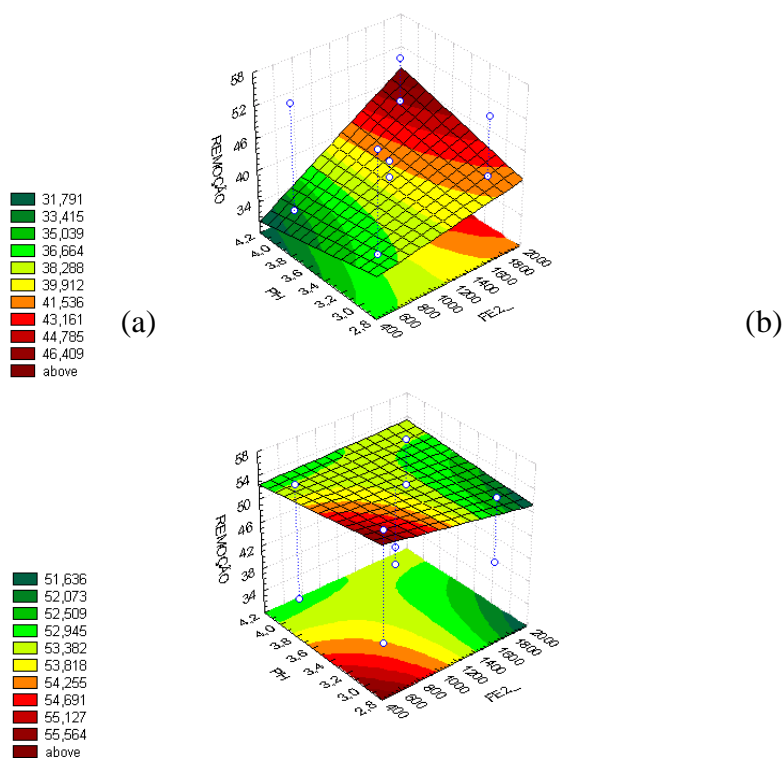


Figura 1: Gráfico de superfície para a interação $[\text{Fe}^{2+}]$ e pH em $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3000$ mg/L (a) e em $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9000$ mg/L (b)



Diante desses resultados, onde a remoção de DQO ficou em torno de 55,0%, optou-se por estudar o processo Fenton em lixiviado de aterro sanitário sem remoção prévia de amônia, ou seja, bruto. Esses resultados são apresentados a seguir.

Tratamento do Lixiviado Bruto

Reação de Fenton

O Processo Fenton foi empregado com o objetivo de oxidar matéria orgânica resistente ao tratamento biológico e aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. O ensaio preliminar para a Reação de Fenton do lixiviado bruto mostra que a remoção de DQO é favorecida com o aumento da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. A razão de 1:2 foi a de melhor remoção de DQO, 68,8 %, que corresponde a uma DQO residual de 535 mg/L. A tabela 6 apresenta os resultados de remoção DQO e do H_2O_2 residual da reação.

Tabela 6: Resultados dos ensaios preliminares para a determinação da melhor razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Razão Mássica	H_2O_2 Residual	% Remoção DQO
1:2	3 mg/L	68,8
1:5	13 mg/L	59,9
1:10	180 mg/L	53,5

Apesar de não ter havido grandes diferenças nos resultados, escolheu-se a razão 1:2, a qual apresentou maior eficiência na remoção de DQO. A figura 2 ilustra melhor a remoção de DQO.

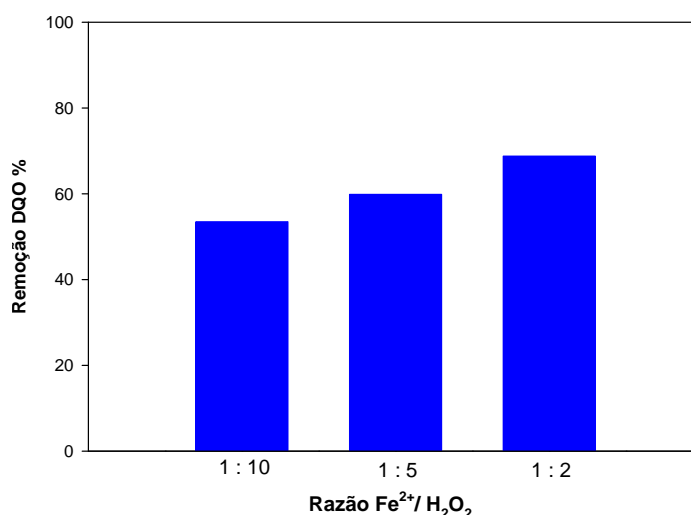


Figura 2: Remoção de DQO nos ensaios preliminares para a escolha da melhor razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

A partir desses resultados variou-se a concentração de ferro e peróxido de hidrogênio, mantendo a razão mássica da condição de maior remoção (1:2) de DQO. A figura 3 mostra a remoção da DQO a medida que aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio.

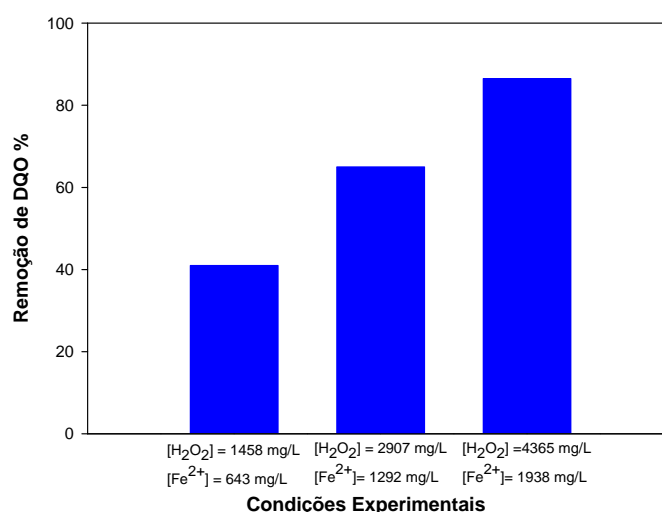


Figura 2: Remoção de DQO em diferentes condições experimentais

O resultado apresentado na Figura 3 mostra que a remoção de DQO aumenta quando aumentasse a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de Fe^{2+} . Na condição onde a $[\text{H}_2\text{O}_2]=1458 \text{ mg/L}$ e a $[\text{Fe}^{2+}]=643 \text{ mg/L}$ a remoção de DQO foi de 41%; a $[\text{H}_2\text{O}_2]=2907 \text{ mg/L}$ e a $[\text{Fe}^{2+}]=1292 \text{ mg/L}$ proporcionou uma remoção DQO de 65% e a reação onde a condição experimental foi de $[\text{H}_2\text{O}_2]=4365 \text{ mg/L}$ e a $[\text{Fe}^{2+}]=1938 \text{ mg/L}$ removeu 86,5% de DQO do lixiviado, resultando em uma DQO residual de 205 mg/L. este resultado aproxima-se muito do limite permitido para descarte de efluente, ou seja, esta DQO residual esta somente 2,5% acima do limite para descarte. Tal fato contribui para afirmar que a etapa de remoção prévia de amônia não acarreta em resultados favoráveis ao processo Fenton.

CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a degradação de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo oxidativo após remoção prévia de amônia. Através desse estudo pôde-se concluir que a remoção de amônia pelo método de precipitação por estruvita é altamente efetiva, removendo, em torno, de 92%. Porém este tratamento combinado com o Processo Fenton, só apresenta remoção de matéria orgânica efetiva quando utilizado elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio.

A reação de Fenton combinado com remoção de amônia se mostrou efetiva para degradar o lixiviado, atingindo cerca de 55% de DQO removida, nas condições ótimas da reação. A principal variável do processo oxidativo foi a concentração de peróxido de hidrogênio, verificando-se um favorecimento na reação com o aumento na dosagem de oxidante.

O Processo Fenton com o lixiviado bruto se mostrou bem mais eficiente, quando comparada com os resultados das reações do planejamento. Neste processo a remoção de DQO foi de 86,5%, o qual equivale a uma DQO residual de 205 mg/L.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro a pesquisa e também à Companhia Municipal de Limpeza Urbana - Rio de Janeiro (COMLURB) pela coleta de amostras.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA,AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.
2. KIM, D. et al. Enhancing struvite precipitation potencial for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, v.146, p.81-85, 2007.
3. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as na advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials, v.B98, p.33-50, 2003.
4. PACHECO,J.R., PERALTA-ZAMORA, P.G., Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolato de Aterro Sanitário (Chorume). Eng. Sanit. Ambiental v.9, n.4, p.306-311,2004.